

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



554 049

(43) Date de la publication internationale  
4 novembre 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/094890 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : F16L 55/00

(74) Mandataire : SANTARELLI; 14, avenue de la Grande  
Armée, B.P. 237, F-75822 Paris Cedex 17 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/000985

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) Données relatives à la priorité :

03/04925 22 avril 2003 (22.04.2003) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
BLAISE-GRAFTIEAUX, Hélène [FR/FR]; 11, rue  
de l'Est, F-68100 Mulhouse (FR). RIESS, Gérard  
[FR/FR]; 31, rue du Meunier, F-68200 Mulhouse (FR).  
MARTEIL, Philippe [FR/FR]; 3, impasse de la Garenne,  
F-95450 Vigny (FR). SCHWOB, Jean-Marie [FR/FR];  
16, rue les Vergers, F-78590 Noisy-Le-Roi (FR).

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF COATING THE INNER WALL OF A PIPE WITH A LATEX FILM

(54) Titre : PROCEDE DE REVETEMENT DE LA PAROI INTERNE D'UNE CANALISATION PAR UN FILM DE LATEX

(57) Abstract: The invention relates to a method of coating the inner wall of a pipe with a protective film, consisting in forming said protective film from at least one latex. The invention also relates to the use of at least one latex in order to form a film that is intended to coat the inner wall of a pipe.

WO 2004/094890 A2

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation par un film protecteur, comprenant la formation dudit film protecteur à partir d'au moins un latex. L'invention concerne également l'utilisation d'au moins un latex pour former un film destiné au revêtement de la paroi interne d'une canalisation.

Procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation par un film de latex

5                   La présente invention concerne un procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation par un film protecteur comprenant la formation de ce film à partir d'au moins un latex.

10                  L'invention concerne également l'utilisation de latex pour former un film destiné au revêtement de la paroi interne d'une canalisation pour réduire ou supprimer le relargage d'un ou plusieurs constituants du matériau de ladite canalisation dans un liquide conduit par celle-ci.

Une canalisation, un tuyau ou une portion de tuyau dont la paroi interne est revêtue d'un film obtenu à partir d'au moins un latex représente des objets ultérieurs de l'invention.

15                  Le procédé selon l'invention est notamment applicable à une canalisation d'alimentation en eau, en particulier en eau potable, de préférence ayant une température inférieure à environ 30°C, en particulier inférieure ou égale à environ 20°C.

20                  Le procédé selon l'invention trouve une application particulièrement avantageuse pour le revêtement de canalisations métalliques, en particulier les canalisations en plomb.

25                  En effet, la décision récente de l'Union Européenne et de la France de s'aligner sur les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en diminuant la teneur limite acceptable en plomb dans l'eau potable de 50 à 10 µg/l d'ici l'année 2013 impose aux entreprises gestionnaires des réseaux de distribution de trouver rapidement une solution qui satisfasse à la fois les normes et les particuliers.

30                  L'eau en sortie de station d'approvisionnement étant toujours en dessous de cette limite de 10 µg/l mais se charge en élément plomb en passant dans les conduites anciennes.

                      Dans les habitations, la solution unique, pour le moment, reste souvent de casser les cloisons, murs et aménagements de l'habitation pour

accéder aux tuyaux.

Il convient donc de mettre au point une méthode de rénovation non destructive des canalisations.

Le film doit présenter les caractéristiques suivantes pour 5 correspondre au besoin identifié :

- imperméabilité à l'eau et au plomb,
- adhésion sur plomb usagé, c'est-à-dire non traité et ayant subi les attaques de l'eau potable, ou éventuellement décapé,
- souplesse suffisante pour supporter des torsions de tuyau,
- 10 - durée d'efficacité supérieure à 10 ans.

Le polymère qui le constitue doit répondre aux exigences suivantes:

- être élaboré à partir de composés chimiques (monomères, amorceurs, additifs) entrant dans les normes "qualité alimentaire", dans le cas du 15 revêtement de la paroi interne d'une canalisation destinée à l'alimentation en eau potable,
- présenter une bonne résistance chimique à l'eau et au chlore.

En outre, le procédé doit être le plus simple possible pour limiter les opérations successives accroissant le coût de l'opération, convenir pour 20 l'application dans des tuyaux à la fois de petits et gros diamètres, ainsi que sur un réseau comportant raccords et embranchements, et permettre l'enduction de la canalisation dans un délai court, afin de limiter au maximum la durée de la coupure d'eau.

De plus, le film doit être formé dans des conditions de 25 températures proches de l'ambiente.

Le chemisage par un polymère est déjà une technique employée dans le domaine des revêtements internes de canalisation.

Ainsi, le brevet DE 4012605 décrit un procédé de réparation et le gainage de canalisation d'eaux usées, à usage public ou industriel. Le 30 revêtement est constitué d'une émulsion bitumineuse contenant une dispersion de poly(chlorobutadiène) et éventuellement d'autres polymères, tels que résines naturelles, poly(vinyle propionate ou acétate) ou polyvinyl alcool. La

dispersion est appliquée en spray et le séchage est assuré par un courant d'air chaud.

Dans le procédé de la demande EP 0 299 134, on fait circuler, après un nettoyage abrasif, une résine époxy liquide dans les canalisations, en 5 allant des plus petits vers les plus gros diamètres. La quantité de résine suffisante, calculée pour une canalisation ou un étage, est poussé à l'intérieur de la canalisation par de l'air comprimé. Le chauffage de la résine est assuré par un courant d'air chaud.

Le brevet français FR 2 728 652 concerne un procédé de 10 revêtement intérieur de canalisation de faible diamètre dans lequel une résine époxy est poussée par un tampon souple de diamètre légèrement inférieur à celui de la canalisation. Le déplacement régulier de l'ensemble résine + tampon est assuré par une faible différence de pression.

La demande GB 1 322 122 concerne une méthode pour colmater 15 les fuites dans des tuyaux, notamment par l'application de latex naturel ou synthétique.

Toutefois, ces méthodes ne permettaient pas de s'affranchir d'un certain nombre de contraintes techniques, telles que par exemple la nécessité de démonter des robinets d'alimentation et de poser des vannes provisoires, ou 20 de chauffer la canalisation après vidange du trop-plein de latex.

De plus, les résines utilisées ont en général une "pot-life", c'est-à-dire une durée de vie dans le récipient d'utilisation, de courte durée, ce qui rend leur utilisation peu aisée.

On a maintenant trouvé que l'utilisation d'au moins un latex pour 25 former un film revêtant la paroi interne d'une canalisation permet de s'affranchir de ces contraintes, tout en répondant aux exigences officielles en matière de matériau organique pouvant être utilisé dans des installations fixes de distribution, de traitement et de production d'eau, notamment d'eau destinée à la consommation, à savoir notamment la limite de migration de la part du 30 matériau fini, la qualité organoleptique de l'eau, l'inertie bactérienne (pas de contribution à la formation d'un biofilm) et l'absence de cytotoxicité.

Selon l'invention, le latex utilisé pour former le film est tel que, lorsqu'il est dilué à 20% d'extrait sec dans de l'eau déminéralisée, sa conductivité est inférieure à 1,3 mS/cm.

En particulier, la conductivité dudit latex dilué à 20% d'extrait sec 5 dans de l'eau déminéralisée sera inférieure à 1mS/cm, de préférence inférieure à 0,9 mS/cm.

Par " latex dilué à 20% d'extrait sec dans de l'eau déminéralisée ", on entend un latex ramené à un taux de solide de 20% par ajout d'eau déminéralisée .

10 La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre à une température de 20°C.

Par "latex", on entend dans la présente description une suspension de particules de polymère générées *in situ* dans une phase continue constituée par un solvant aqueux, de préférence de l'eau ou un 15 mélange eau/cosolvant, par exemple un alcool.

De préférence, le diamètre des particules est de l'ordre de 10 nm à 5 µm, en particulier de 100 à 300 nm.

Pour former le latex, on utilise plus spécifiquement selon l'invention comme monomère éthyléniquement insaturé des monomères choisis 20 parmi le styrène et ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques, les nitriles vinyliques, lesdits monomères sont polymérisés ou copolymérisés.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> hydrogénés ou 25 fluorés, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

30 Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux en C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en

partie par des dérivés tels que l'alphanéthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- 5 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide 10 fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et leurs dérivés N-substitués,
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides,
- 15 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le 20 vinylacétamide,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme 25 le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle.
- 30 - des monomères permettant une réticulation lors de la mise en oeuvre, par exemple par voie chimique, thermique ou photochimique, tels que le méthacrylate de glycidyle ou l'acrylate de dihydrodicyclopentadienyle.

Lorsque ladite canalisation est destinée à l'alimentation en eau potable, ledit latex est formé de préférence par polymérisation ou copolymérisation de monomères de qualité alimentaire. Des listes de monomères agréés sont disponibles pays par pays.

5 Des monomères de qualité alimentaire avantageux sont choisis parmi les esters méthacryliques, notamment l'acrylate de n-butyle, l'acide méthacrylique et ses dérivés; le styrène et ses dérivés.

10 Selon un aspect préféré de l'invention, ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température formation de film comprise entre 0°C et 20°C.

15 Selon un aspect préféré de l'invention, ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20°C, et de manière encore plus préférentielle d'une température de transition vitreuse comprise entre 0°C et 10°C.

20 Le latex utilisable aux fins de l'invention présente avantageusement un taux de solides élevé, en particulier supérieur ou égal à 20%, notamment de 30 à 50%. Une autre propriété avantageuse dudit latex est de présenter un taux de coagulum faible, notamment inférieur à 10%, de préférence inférieur à 0,1%. Le taux de solides et le taux de coagulum sont déterminés comme indiqué dans l'exemple 1.

De préférence, le latex, préalablement à son utilisation pour former un film, est soumis à un traitement de purification destiné à diminuer la concentration en constituants hydrosolubles dudit latex.

25 Par "constituant hydrosoluble", on entend dans la présente description des monomères résiduels restant dans le solvant après polymérisation, les oligomères comprenant environ 2 à 10 unités monomériques, les résidus de sels provenant des amorceurs de polymérisation, les ions provenant du tampon de polymérisation et, lorsque des agents tensio-actifs sont utilisés lors de la formation du latex, ceux d'entre eux qui ne sont 30 pas impliqués dans la stabilisation des particules de polymère, ainsi que tout autre constituant qui reste en solution dans la phase continue à l'issue de la formation du latex.

Ce traitement de purification est avantageusement mis en œuvre par dialyse et/ou ultrafiltration. Ledit latex, à l'issue d'un tel traitement de purification, présente une concentration en constituants hydrosolubles inférieure à celle du latex obtenu à l'issue de la polymérisation ou de la copolymérisation.

5 Selon un aspect avantageux, le procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation comprend les étapes suivantes :

- on remplit une canalisation à l'aide d'un latex,
- on vidange ladite canalisation de manière à laisser s'écouler le trop-plein de latex et à former une couche de latex sur la paroi interne de la canalisation,
- 10 - on chauffe la couche de latex de manière à former le film protecteur sur la paroi interne de ladite canalisation.

Ce procédé ne nécessite aucun démontage des canalisations. De plus, le latex a une durée de vie de plusieurs heures, rendant son utilisation particulièrement aisée.

15 Le remplissage de la canalisation est par exemple effectué à température ambiante.

Le chauffage de la couche de latex de manière à former le film protecteur peut être effectué à une température de l'ordre de 30 à 80°C.

20 La paroi interne de la canalisation peut être revêtue de plusieurs films de latex superposés, en particulier de deux films de latex superposés.

Dans ce cas, chacun des films de latex est appliqué après séchage du film précédent, chacun des films a une épaisseur d'environ 50 à 500 µm, de préférence 100 à 250 µm.

25 Le remplissage de la canalisation peut être avantageusement effectué sous pression, par exemple une pression de 2 à 50 Pa.

Le revêtement de la paroi interne de la canalisation peut être effectué sur la canalisation telle quelle, sans traitement préalable de celle-ci.

Avantageusement, lorsque ladite canalisation est en plomb, un traitement préalable au moyen d'un acide peut être effectué.

30 On utilisera avantageusement l'acide orthophosphorique, en particulier à la molarité 3N.

L'invention concerne également un tuyau ou une portion de tuyau revêtu d'un film obtenu à partir d'au moins un latex, dont le revêtement est susceptible d'être effectué par le procédé décrit plus haut.

Les tuyaux ou portions de tuyaux ainsi revêtus présentent des propriétés de résistance à la torsion améliorées par rapport à des tuyaux revêtus de résines, telles que certaines résines époxy, du fait des propriétés élastiques du latex.

Le latex susceptible d'être utilisé aux fins de l'invention peut être obtenu par des procédés usuels.

Les réactifs mis en œuvre pour l'obtention d'un latex utilisable aux fins de l'invention sont ceux utilisés de manière classique dans la technique de polymérisation en émulsion. Celle-ci met en jeu quatre constituants principaux :

- le milieu de dispersion (ou phase continue),
- le ou les agent(s) tensioactif(s) ; classiquement à hauteur de 0,01 à 10% en masse par rapport au(x) monomère(s), suivant le type de stabilisation,
- le(s) monomère(s),
- l'amorceur, soluble dans le milieu dispersant, généralement à hauteur de 0,5 à 2% en masse par rapport au(x) monomère(s).

D'autres constituants peuvent intervenir pour améliorer les propriétés du latex final, et/ou assurer un meilleur contrôle de la réaction de certains systèmes.

On peut citer notamment des agents de transferts de chaîne, des agents tampon pour maîtriser le pH du milieu, et des agents chélatants.

Le milieu de dispersion est constitué généralement par de l'eau ou un mélange eau/cosolvant tel qu'un alcool, en particulier le méthanol, dans laquelle sont dispersés ou dissous les constituants.

Lors de la mise en œuvre de la synthèse, l'agent tensioactif est d'abord dissous dans la phase aqueuse, conduisant à la formation d'une solution micellaire, si la concentration en tensioactif est suffisante (concentration micellaire critique).

On utilisera de préférence des agents tensioactifs ioniques, notamment des agents tensioactifs anioniques tels que les alkylsulfonates de sodium.

On peut également utiliser des agents tensioactifs non-ioniques,

5 ainsi que des agents tensioactifs macromoléculaires constitués de copolymères à blocs comportant une séquence à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE), liée à une séquence hydrophobe composée d'une chaîne polymère, tel que poly(styrène) (PS) ou poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). La partie hydrophile peut également être, au lieu d'une chaîne de POE, une séquence

10 hydrophile anionique ou cationique.

Les monomères sont ajoutés à cette solution micellaire, et stabilisés grâce à l'agent tensioactif.

Les latex utilisables aux fins de l'invention peuvent être issus de la copolymérisation de plusieurs monomères, afin de bénéficier d'une large palette

15 de propriétés modulables. Ceux-ci peuvent notamment être plus au moins hydrosolubles.

Les amorceurs sont généralement issus de la catégorie des peroxydes, notamment inorganiques ( $H_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ).

10 L'amorceur le plus utilisé est le persulfate de potassium ou de sodium. Il peut être associé à un couple rédox tel que  $(Fe^{2+}/Fe^{3+})$  afin de pouvoir abaisser la température de polymérisation.

20 Les tampons permettent de conserver le milieu de polymérisation à un pH constant tout au long de la réaction. La régulation du pH permet également d'éviter la formation de certaines associations ioniques qui

25 empêcheraient de mener la réaction à terme.

Les agents de transfert de chaîne sont utilisés pour contrôler la masse moléculaire moyenne du polymère et éviter les réticulations. On utilisera par exemple un alkyle-mercaptant de formule générale R-SH.

Les agents chélatants peuvent également s'avérer nécessaires

30 pour rendre inactifs certains ions métalliques susceptibles de perturber la polymérisation et sont choisis en fonction du type d'ion et du pH du milieu.

Alternativement, il est possible de synthétiser des latex en l'absence d'agents tensioactifs, notamment ceux contenant des monomères portant au moins une fonction acide carboxylique, en adaptant les paramètres de la réaction de polymérisation, à savoir la vitesse d'agitation, le pourcentage 5 massique en monomère portant au moins une fonction acide carboxylique par rapport à la quantité de monomères totale et le pourcentage massique en amorceur par rapport la quantité de monomères totale, de manière à obtenir des particules de latex de taille appropriée.

Les latex utilisables aux fins de l'invention peuvent être 10 fonctionnalisés, c'est à dire que des fonctions réactives ou ionisables sont liées de manière covalente à la surface des particules.

Cette fonctionnalisation peut être réalisée :

- par incorporation de groupes chimiques réactifs portés par l'amorceur radicalaire (sulfate ou carboxylate sont les plus fréquents),
- 15 - par stabilisation des agents tensioactifs ioniques ou non ioniques de type "surfmers",
- par modification chimique post-polymérisation, ou
- par incorporation de monomères fonctionnels dans les chaînes par copolymérisation.

20 On utilisera avantageusement la fonctionnalisation par des monomères carboxyliques, tels que les acides acryliques et/ou méthacryliques pour améliorer l'adhésion et favoriser les interactions des latex avec les substrats, notamment métalliques.

La synthèse du latex peut être réalisée en réacteur fermé, dite en 25 mode "batch", dans laquelle tous les composants (eau, tensioactif, monomère, tampon éventuel) nécessaires à la synthèse sont introduits dans le réacteur avant d'amorcer la réaction, celle-ci étant conduite à température et agitation données.

On peut également mettre en œuvre une synthèse en plusieurs 30 étapes, et notamment la polymérisation dite "ensemencée" dans laquelle la synthèse débute par la polymérisation d'une "semence" composée d'une partie des monomères. Pour l'addition de la seconde partie des monomères, soit en

batch, soit en semi-continu, on se place dans la période où le nombre de particules est constant, l'amorceur étant ajouté en parallèle.

On peut également utiliser aux fins de l'invention un latex disponible commercialement.

5 De préférence, ledit latex sera soumis à un traitement de purification par dialyse et/ou ultrafiltration préalablement à son utilisation pour l'enduction de la paroi interne d'une canalisation.

10 Le latex dilué par exemple à 20% est introduit dans un bac de recirculation et on le fait passer dans un module d'ultrafiltration à une vitesse comprise entre 1 à 5 m/s à température ambiante et on applique une pression comprise entre 1 et 5 bars.

15 Le module d'ultrafiltration peut être utilisé avec des membranes minérales ou organiques, avec un seuil de coupure (taille des pores) adapté au latex utilisé.

15 Le latex est purifié par diafiltration jusqu'à obtenir la pureté requise.

On considère que le latex est suffisamment purifié à partir du moment où la conductivité se rapproche du seuil où elle est constante.

20 Cette valeur dépend des latex utilisés et de leur état de dilution initiale.

On peut également utiliser d'autres techniques de purification, notamment des techniques d'absorption sur résine.

25 A titre d'exemple, pour un latex dilué à environ 20% dans de l'eau déminéralisée, on considère que le latex est suffisamment purifié lorsque sa conductivité est inférieure à 1,3 mS/cm, de préférence inférieure à 1 mS/cm, et de manière encore plus préférentielle inférieure à 0,9 mS/cm.

L'invention est illustrée par les exemples ci-dessous :

**Exemple 1 : Synthèse de latex de terpolymère en mode "batch"**

30 **1.1/ Appareillage et conditions de la réaction**

L'ensemble des réactions a été conduit dans un réacteur "Sovirel" simple enveloppe de 250 ml, avec un agitateur de type ancre. Compte tenu du

volume du réacteur, la masse totale (réactifs + eau) engagée dans la réaction est de 150 g.

La régulation de la température est assurée au moyen d'un bain d'eau thermostaté à la température de 70°C. L'agitation peut être réglée à 5 différentes valeurs comprises entre 0 et 1000 tr/min. L'agitation la plus courante est de 250 à 300 tr/min.

Le réacteur est surmonté d'un réfrigérant, et d'une arrivée d'azote permettant le dégazage de l'ensemble du système et des solutions.

Pour les synthèses en batch-shot et semi-continu, l'addition se fait 10 au moyen de seringues et de pousse-seringues, permettant d'ajouter dans le réacteur les monomères seuls ou en émulsion à une vitesse variable, comprise entre 1,45 et 145 ml/h.

La cinétique est suivie par prélèvements réguliers, et la réaction arrêtée lorsque le taux de conversion atteint les 100%, ou qu'il se stabilise (pour 15 les réactions non complètes).

Le latex est mis sous bullage d'azote une demi-heure et refroidi jusqu'à température ambiante.

### 1.2/ Détermination du taux de solide et du taux de coagulum

20 Le taux de solide  $T_s$  est déterminé par la méthode des extraits secs. Une masse  $m_L$  de latex prélevée est laissée à 120 °C jusqu'à masse constante. La masse de polymère sec  $m_S$  obtenue après évaporation complète permet le calcul du taux de solide :

$$25 \quad T_s = \frac{m_S}{m_L}$$

Le taux de coagulum représente la part de monomères introduits dans le réacteur que l'on retrouve sous forme de particules agglomérées. Ainsi :

$$30 \quad \% \text{ coagulum} = \frac{m_{\text{coagulum}}}{m_{\text{monomères}}}$$

Le coagulum est séparé du latex par filtration sur tamis.

### **1.3/ Détermination du taux de conversion**

Le taux de conversion  $T_c$  est défini par le rapport entre le taux de solide réel du latex et celui du latex théorique, corrigé du taux de solide initial, 5 suivant formule suivante :

$$T_c = \frac{T_s - T_{s_i}}{T_{s_{th}} - T_{s_i}}$$

10 avec

$T_s$  : taux de solide réel, déterminé par extrait sec

$T_{s_i}$  : taux de solide initial, dû à l'amorceur, aux tensioactifs et au tampon éventuel

$T_{s_{th}}$  : taux de solide final théorique calculé à partir des quantités introduites

### **1.4/ Détermination de la taille des particules**

La taille des particules est déterminée par diffusion quasi élastique de la lumière, sur un appareil type Coulter N4+ de la société Coultronics.

### **1.5/ Synthèse du latex**

20 Les abréviations suivantes sont utilisées ci-après :

ABu acrylate de n-butyle

AMA acide méthacrylate

KPS persulfate de potassium

SDS dodécylsulfate de sodium

25 Sty styrène

Les proportions des monomères pour la synthèse de terpolymères poly(styrène-co-acrylate de butyle-co-acide méthacrylique) sont fixées à 37/58/5.

30 L'agitation est fixée à 300 tr/min. La recette type, pour un taux de solide de 50%, de cette série de latex est indiquée ci-dessous :

Sty (Atochem) 29,6 g

ABu (Fluka) 46,4g

AMA (Aldrich)	4 g
SDS (Fluka)	0,4 g (0,5% des monomères)
Eau	80 g
KPS (Prolabo)	0,6 g ( 0,75% des monomères)
5 NaHCO <sub>3</sub> (Fluka)	0,328 g

Le tableau 1 ci-dessous présente les caractéristiques des latex obtenus :

Tableau 1

N° latex	Tampon NaHCO <sub>3</sub> *	Ts réel	% coagulat	Taille de particules		T <sub>g</sub> (°C)
				D <sub>h,w</sub> (nm)	IP**	
L1	0,75%	34,8%	2,8%	153	0,02	12
L2	0,41%	49,0%	2,6%	177	0,07	14
L3	1%	48,6%	8,1%	245	0,04	13

10 \* en % massique par rapport aux monomères

\*\* indice de polydispersité mesuré par l'appareil IP Coulter N4 + C (Coultronics)

### 1.6/ Purification des latex

Le latex légèrement dilué (20 à 30% de taux de solide) est  
15 introduit dans un tube de dialyse souple en cellulose de seuil de coupure  
50 000 Da (Spectra/Pore 7), puis immergé dans l'eau distillée.

La dilution est nécessaire du fait de la différence de pression  
osmotique de part et d'autre de la membrane.

L'eau d'échange est renouvelée toutes les douze heures au début  
20 puis tous les jours jusqu'à obtenir une conductivité constante de cette eau.

L'opération globale de purification peut ainsi durer jusqu'à 15 ou  
20 jours, notamment pour les latex dont la conversion n'a pas été totale.

### Exemple 2 : Synthèse d'un latex en mode "batch" avec alimentation contrôlée

25 en monomère fonctionnalisant

Des latex, de même composition globale ont été synthétisés selon le procédé batch-shot "modifié", c'est-à-dire que l'ajout du reste de monomère, dont l'acide, est fait en continu et non en une seule fois après environ 90% de conversion de la majorité des monomères introduits en batch.

5 La semence est composée de styrène et d'acrylate de butyle en proportion 41/59. Elle est constituée de près de 68% de la totalité des monomères.

Le tableau 2 donne la composition type des latex obtenus :

10

Tableau 2 – Composition type

	Constituants	% par rapport à la semence ou au shot	% par rapport au total de monomères	Masse (g)
Semence	Eau	-	-	100
	SDS	-	0,5	0,28
	KPS	-	0,75	0,41
	Sty	41	28	15,35
	ABu	59	40	21,9
Ajout différé (shot)	Sty	28,2	9	5
	Abu	56,3	18	10
	AMA	15,5	5	2,75

Le latex L 4 ci-dessous a été synthétisé en ajoutant le monomère fonctionnalisé (AMA) à une vitesse de 20 ml/h, en réalisant l'ajout 1 heure après le début de la polymérisation.

15

Ses caractéristiques sont données dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3

Composition en monomères en % massique	Ts réel	% coagulat	D <sub>n,w</sub> (nm)	IP	T <sub>g</sub> °C
Sty/Abu/AMA 37/58/5	34,5%	4,8%	109	0,06	16

Le latex L 4 est soumis à une purification par dialyse comme indiqué dans l'exemple 1.

Exemple 3 : Etude des propriétés de résistance à l'eau en fonction du

5 traitement de dialyse du film de latex

La pénétration de l'eau à l'intérieur du film peut contribuer à la diffusion du plomb, et, par accumulation à l'interface film/substrat, est susceptible de générer des défauts d'adhésion et des problèmes de délamination du revêtement.

10 On a utilisé un latex styrène/acrylate de butyle/acide acrylique 37/59/3 dialysé ou non.

Le film a été préparé sur plaque de Téflon® au moyen d'un tire-film conduisant à une épaisseur humide de 500 µm. Le taux de solide du latex appliqué est compris entre 30 et 50% selon la viscosité de ceux-ci. Après 15 séchage, l'épaisseur du film est de l'ordre de 200 µm.

Le séchage s'effectue en deux temps, le latex déposé sur Téflon® étant d'abord laissé à 20 °C pendant 20 minutes, puis placé à 50 °C pendant une heure.

20 Le film est ensuite laissé à 20 °C pendant trois heures afin de simuler la mise en œuvre sur canalisation en milieu réel dans l'intervalle d'une journée de 10 heures. Il est ensuite découpé en carrés de 9 cm<sup>2</sup>, en six exemplaires.

La sensibilité à l'eau des films est évaluée par gravimétrie suite à une immersion continue dans l'eau à 20 °C, sur les films libres de tout support.

25 La surface exposée est donc le double de la surface réelle de films déposés sur un substrat.

Pour visualiser la quantité d'eau absorbée  $M(t)$  relativement à la masse de polymère  $M_0$  en contact avec l'eau, on a tracé le graphe :

30  $M(t)/M_0 = f(t),$

avec

$M(t)$ = masse d'eau absorbée à l'instant  $t$ , en g

$M_0$  = masse du polymère en contact avec l'eau, en g

t = temps, en h

Le graphe  $M(t)/M_0$  (exprimé en pourcentage)=  $f(t)$  (exprimé en h) est représenté sur la figure 1. Les symboles suivants sont utilisés :

5    -◆- représente le latex dialysé  
-■- représente le latex non dialysé

Ce graphe montre que, pour un même latex, l'absorption d'eau est très faible et reste constante lorsque le latex a été dialysé.

10    **Exemple 4 : Test de diffusion du plomb dans une canalisation revêtue d'un film de latex**

On a utilisé des sections de canalisation de 5 cm de long et de 2 cm de diamètre, issues de réseaux démantelés.

15    Dans un premier temps, la canalisation est remplie entièrement d'une solution d'acide phosphorique 3N. Après un temps de contact de 10 à 15 minutes, la canalisation est vidangée, rincée et séchée à température ambiante.

L'enduction par le latex se fait de la même manière, sans avoir besoin de laisser stagner le latex. Le tuyau est rempli, puis vidangé sans attendre. Aucun excédent de latex ne doit rester dans le tuyau.

20    Les extrémités du tube sont également enduites de latex afin d'éviter tout contact intempestif du plomb avec l'eau.

Cette première couche est mise à sécher pendant une heure à 50 °C, en position verticale dans une enceinte thermostatée. A l'issue de ce premier cycle de séchage, la deuxième enduction est pratiquée de la même 25 façon, après un temps de refroidissement d'environ 5 à 10 minutes.

Les extrémités sont protégées et isolées en les trempant dans la paraffine chaude sur une hauteur de 5 mm environ.

Après l'étape complète d'enduction (dépendante du nombre de couches) la section de conduite est laissée à 20 °C pendant 3 heures. Elle est 30 d'abord obturée au moyen de parafilm® pour éviter l'évaporation, et placée dans une enceinte thermostatée à 30 °C.

Pour toutes les opérations de remplissage, l'une des extrémités du tube est obturée à l'aide de plusieurs couches de parafilm®.

Un essai préliminaire consiste en une stagnation de 2 jours de l'eau introduite dans ces sections de canalisation. Suivant la concentration en 5 plomb mesurée, la canalisation est rincée, et remplie à nouveau d'eau distillée. Cette seconde stagnation dure 15 jours.

La concentration en plomb est mesurée, après agitation du montage à la fin de la durée de stagnation, à l'aide d'un analyseur SCANNING SA – 1000 (Palintest Instruments) sur des échantillons de 5 ml.

10 Les résultats obtenus au bout de 2 jours et au bout de 15 jours sont rapportés dans le tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4

Concentration en plomb après stagnation de 2 jours et 15 jours

Latex	Ts* (%)	[Pb <sup>2+</sup> ] (µg/l) à 2 jours	[Pb <sup>2+</sup> ] (µg/l) à 15 jours
L2	41,8	7	10
L3**	42,8	6	7
L4	30,6	6	7
Styrène/acrylate de butyle/acide acrylique 37/59/3	48,6	<10	10

15 \* taux de solide après purification

\*\* 3 couches

REVENDICATIONS

1. Procédé de revêtement de la paroi interne d'une canalisation par un film protecteur, comprenant la formation dudit film protecteur à partir d'au moins un latex, caractérisé en ce que ledit latex, dilué à 20% d'extrait sec dans de l'eau déminéralisée, présente une conductivité inférieure à 1,3 mS/cm.  
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit latex, dilué à 20% d'extrait sec dans de l'eau déminéralisée, présente une conductivité inférieure à 1 mS/cm.
- 10 3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit latex ,dilué à 20% d'extrait sec dans de l'eau déminéralisée, présente une conductivité inférieure à 0,9 mS/cm.
4. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite canalisation est destinée à l'alimentation en eau, cette dernière ayant une  
15 température inférieure à environ 30°C, de préférence inférieure ou égale à environ 20°C.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite canalisation est destinée à l'alimentation en eau potable.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
20 caractérisé en ce que ladite canalisation est en matériau métallique.
7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite canalisation est en plomb.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le latex est formé par polymérisation ou copolymérisation  
25 de monomères éthyléniquement insaturés choisis parmi le styrène et ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qui concerne ledit monomère est choisi parmi les esters de  
30 l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> hydrogénés ou fluorés.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit monomère est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le 5 méthacrylate de n-butyle et le méthacrylate d'isobutyle.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit monomère est un nitrile vinylique en C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le latex est formé par polymérisation ou copolymérisation 10 de monomères éthyléniquement insaturés choisis parmi :

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques,
- les halogénures de vinyle,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques avec les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et leurs 15 dérivés N-substitués,

- les amides d'acides carboxyliques insaturés,
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium,
- les amides de la vinylamine,

20 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote,

- les monomères zwitterioniques,
- les monomères permettant une réticulation lors de la mise en oeuvre, par 25 exemple par voie chimique, thermique ou photochimique,

lesdits monomères éthyléniquement insaturés étant utilisés seuls ou copolymérisés avec des monomères choisis parmi le styrène et ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

30 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le latex est formé par polymérisation ou copolymérisation de monomères de qualité alimentaire.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les monomères utilisés pour former le latex sont choisis parmi l'acide acrylique et ses dérivés, l'acide méthacrylique et ses dérivés, et le styrène et ses dérivés.

5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température de formation de film comprise entre 0°C et 20°C.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant 10 une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20°C.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que ledit latex comprend un polymère ou un copolymère ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) comprise entre 0 et 10°C.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, 15 caractérisé en ce que le diamètre des particules de latex est compris entre 10 nm et 5  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 100 et 300 nm.

19. Procédé selon les revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ledit latex a un taux de solides supérieur ou égal à 20%, de préférence de 30 à 50%.

20 20. Procédé selon les revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ledit latex a un taux de coagulum inférieur à 10%, de préférence inférieur à 0,1%.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le latex, préalablement à son utilisation pour former un film, est soumis à un traitement de purification destiné à diminuer la concentration en 25 constituants hydrosolubles dudit latex.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le traitement de purification est effectué par dialyse et/ou ultrafiltration.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que ledit latex à l'issue de ce traitement présente une 30 concentration en constituants hydrosolubles inférieure à celle du latex obtenu à l'issue de la polymérisation ou de la copolymérisation.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on remplit une canalisation à l'aide d'un latex,
- on vidange ladite canalisation de manière à laisser s'écouler le trop-plein de latex et à former une couche de latex sur la paroi interne de la canalisation,
- on chauffe la couche de latex de manière à former le film protecteur sur la paroi interne de ladite canalisation.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le remplissage de la canalisation est effectué à température ambiante.

10 26. Procédé selon les revendications 24 ou 25, caractérisé en ce qu'on chauffe la couche de latex à une température de l'ordre de 30 à 80°C.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisé en ce que la paroi interne de ladite canalisation est revêtue de plusieurs films de latex superposés.

15 28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que chacun des films de latex est appliqué après séchage du film précédent.

29. Procédé selon les revendications 27 ou 28, caractérisé en ce que chacun des films a une épaisseur comprise entre environ 50 à 500 µm, de préférence 100 à 250 µm.

20 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisé en ce que la paroi interne de ladite canalisation est revêtue de deux films de latex superposés.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 30, caractérisé en ce que le remplissage de la canalisation est effectué sous pression.

25 32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que ladite pression est de l'ordre de 2 à 50 Pa.

33. Procédé selon l'une des revendications 6 à 32, caractérisé en ce que ladite canalisation est, préalablement au revêtement de sa paroi interne, soumise à un traitement au moyen d'un acide.

30 34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que ledit traitement est effectué au moyen d'acide orthophosphorique.

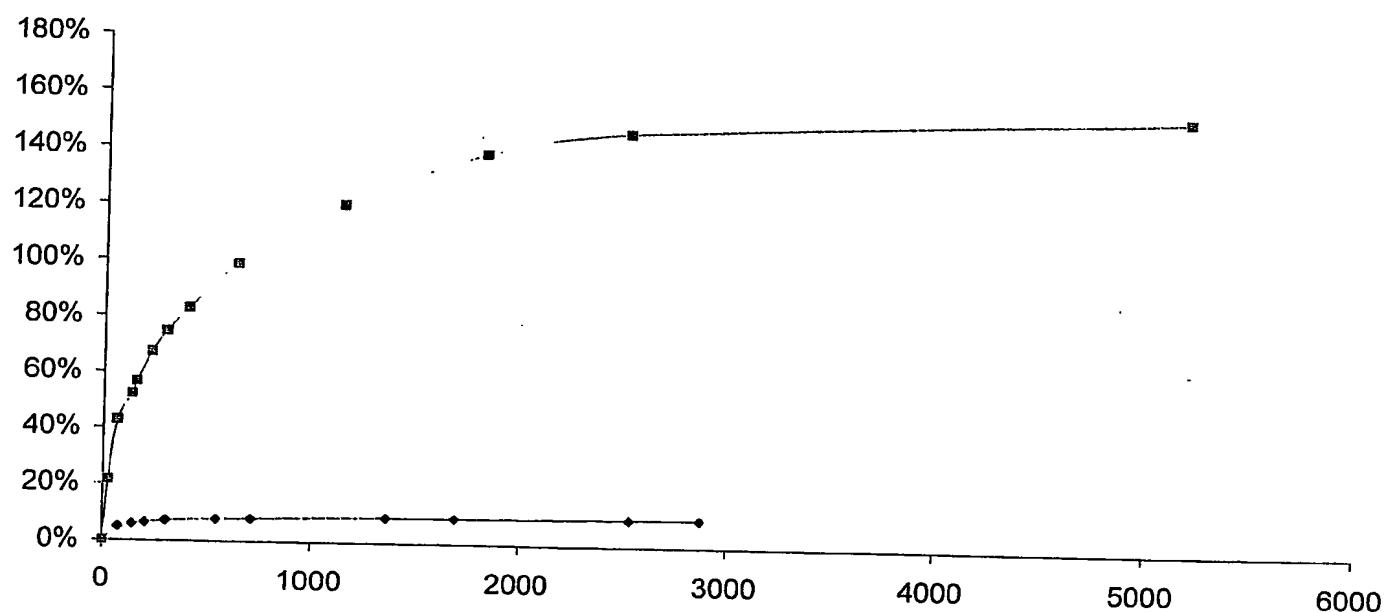
35. Utilisation d'au moins un latex pour former un film destiné au revêtement de la paroi interne d'une canalisation, pour réduire ou supprimer le relargage d'un ou plusieurs constituants du matériau de ladite canalisation dans un liquide conduit par cette canalisation.

5 36. Tuyau ou portion de tuyau, caractérisé en ce que sa paroi interne est revêtue d'un film obtenu à partir d'au moins un latex, ledit latex présentant une conductivité inférieure à 1,3 mS/cm, lorsqu'il est dilué à 20% d'extrait sec dans de l'eau déminéralisée.

10 37. Tuyau ou portion de tuyau selon la revendication 36, caractérisé en ce que ledit revêtement est susceptible d'être effectué par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 34.

1/1

FIGURE 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

107/FR2004/000985

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 F16L55/165 F16L58/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 F16L B29C B05D C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 322 122 A (DUNLOP LTD) 4 July 1973 (1973-07-04) cited in the application page 1, line 20 - line 36 page 1, line 78 - line 90 claim 1	1,36
X	-----	35
A	US 6 397 895 B1 (LIVELY F GLENN) 4 June 2002 (2002-06-04) abstract paragraph '0017!	1,35,36
A	DE 40 12 605 A (SCHREY MARLIES) 14 November 1991 (1991-11-14) cited in the application claims 1,2	1,35,36
	-----	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

°T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

°X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

°Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

°&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 2004

Date of mailing of the international search report

05/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schaeffler, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000985

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 250 565 A (ARNOLD KEVIN ERIC;BAYLIS KEITH) 10 June 1992 (1992-06-10) abstract page 3, line 8 - line 14	1
A	US 6 485 834 B1 (MARIAGGI PAUL ET AL) 26 November 2002 (2002-11-26) abstract	1
A	EP 0 299 134 A (NAEF WERNER) 18 January 1989 (1989-01-18) cited in the application abstract	1
A	FR 2 728 652 A (COREFIC) 28 June 1996 (1996-06-28) cited in the application	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000985

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
GB 1322122	A	04-07-1973		NONE		
US 6397895	B1	04-06-2002	EP	1198526 A1	24-04-2002	
			US	2002066491 A1	06-06-2002	
			US	2002125324 A1	12-09-2002	
			CA	2377767 A1	11-01-2001	
			WO	0102503 A1	11-01-2001	
DE 4012605	A	14-11-1991	DE	4012605 A1	14-11-1991	
GB 2250565	A	10-06-1992		NONE		
US 6485834	B1	26-11-2002	FR	2753978 A1	03-04-1998	
			CA	2215503 A1	30-03-1998	
			EP	0833036 A2	01-04-1998	
			NO	974505 A	31-03-1998	
			US	6187443 B1	13-02-2001	
EP 0299134	A	18-01-1989	CH	674172 A5	15-05-1990	
			AT	55304 T	15-08-1990	
			AU	601064 B2	30-08-1990	
			AU	1980688 A	13-02-1989	
			CA	1311912 C	29-12-1992	
			DE	3860435 D1	13-09-1990	
			DK	112889 A	08-03-1989	
			WO	8900481 A1	26-01-1989	
			EP	0299134 A1	18-01-1989	
			FI	891106 A , B,	08-03-1989	
			GR	3001057 T3	20-03-1992	
			HK	5891 A	25-01-1991	
			IE	60353 B1	29-06-1994	
			IL	86950 A	12-05-1991	
			JP	1503691 T	14-12-1989	
			JP	2628906 B2	09-07-1997	
			NO	891003 A	08-03-1989	
			RU	2052168 C1	10-01-1996	
			US	5007461 A	16-04-1991	
FR 2728652	A	28-06-1996	FR	2728652 A1	28-06-1996	